

⑫ 公開特許公報(A) 平2-127432

⑤Int. Cl.³

C 08 G 77/26

識別記号

NUJ

庁内整理番号

6609-4J

④公開 平成2年(1990)5月16日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭発明の名称 カルバゾール基含有硬化性組成物

⑰特 願 昭63-282206

⑱出 願 昭63(1988)11月7日

⑲発明者 橋本 和昌 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17 三青荘
 ⑲発明者 安藤 寛 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17 三青荘
 ⑲発明者 服部 準 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17 三青荘
 ⑲発明者 米沢 和弥 兵庫県神戸市垂水区つつじが丘5丁目12-11
 ⑲出願人 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
 ⑲代理人 弁理士 三枝 英二 外2名

明 細 書

発明の名称 カルバゾール基含有硬化性組成物

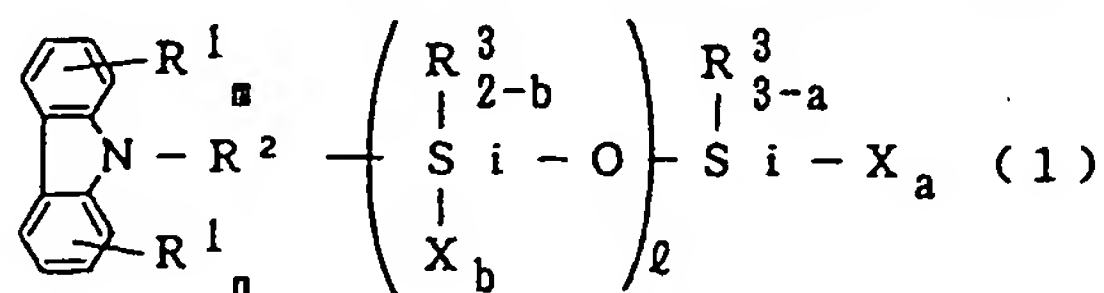
特許請求の範囲

①(A) カルバゾール基及び珪素原子に結合した水酸基又は加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得る珪素原子含有基を有するカルバゾール基含有硬化性化合物、及び

(B) シラノール縮合触媒

を含有してなる硬化性組成物。

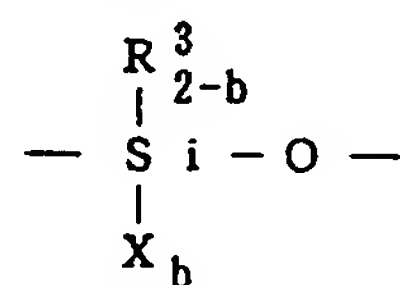
② カルバゾール基含有硬化性化合物が一般式



(式中、 R^1 は1価の置換基を示す。、 R^2 は炭素数1~40の2価の結合基を示す。 R^3 は炭素数1~20の1価の炭化水素基又は

(R^4)、 $\text{SiO} - (\text{R}^4$ は炭素数1~20

の1価の炭化水素基を示し、3個の R^4 は同一であってもよく、異なってもよい。)を示す。 X は水酸基又は加水分解性基を示す。これら R^1 、 R^2 、 R^3 及び X がそれぞれ2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 m 及び n はそれぞれ0又は1~4の整数を示す。 a は0又は1~3の整数を、 b は0、1又は2をそれぞれ示す。 l は0又は1~19の整数を示す。また l 個



における b は同一である必要はない。但し、 $a + (b \text{ の和}) \geq 1$ を満足するものとする。)で表わされる化合物である請求項①記載の組成物。

発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、カルバゾール基含有硬化性組成物に関する。

従来の技術

光電導性有機化合物としては、ポリ-N-ビニルカルバゾールと電子受容体、特に2, 4, 7-トリニトロフルオレノンから形成される電荷移動錯体がよく知られている。しかしながら、ポリ-N-ビニルカルバゾールは、機械的特性が不十分であり、脆くて柔軟性に劣るという欠点を有している。そのためポリ-N-ビニルカルバゾールを用いて光電導性フィルムを作成した場合、ひび割れ等の問題が生じ、また耐久性についても問題が生ずる。しかもポリ-N-ビニルカルバゾールは金属に対する接着性にも劣るという欠点を有している。

発明が解決しようとする問題点

本発明者は、上記のような欠点を解消したフィ

ルム形成が容易であり、可撓性、耐久性に優れ、また金属に対する接着性も良好である光電導性物質を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、下記の組成物が所望の性質を備えた硬化物になり得ることを見出した。本発明は、斯かる知見に基づき完成されたものである。

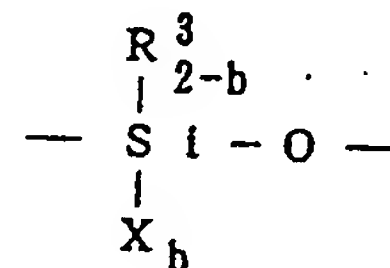
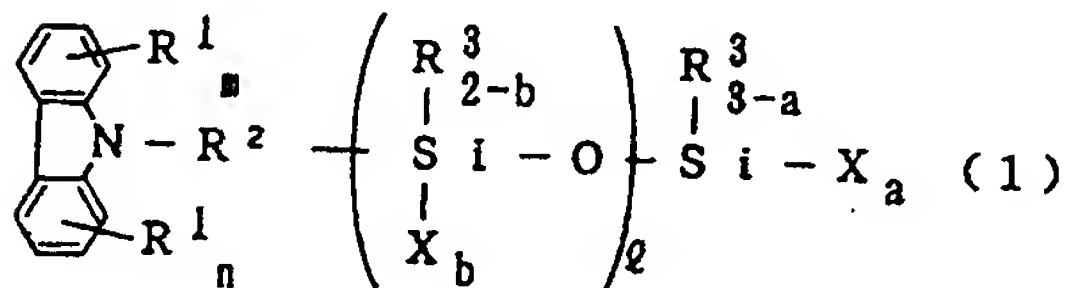
即ち、本発明は、

(A) カルバゾール基及び珪素原子に結合した水酸基又は加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得る珪素原子含有基（以下「反応性珪素基」という）を有するカルバゾール基含有硬化性化合物、及び

(B) シラノール縮合触媒

を含有してなる硬化性組成物に係る。

本発明において、(A) 成分として用いられるカルバゾール基含有硬化性化合物の代表例としては、例えば下記一般式(1)で表わされる化合物を挙げることができる。



〔式中、 R^1 は1価の置換基を示す。、 R^2 は炭素数1～40の2価の結合基を示す。 R^3 は炭素数1～20の1価の炭化水素基又は $(\text{R}^4)_3\text{SiO}-$ (R^4 は炭素数1～20の1価の炭化水素基を示し、3個の R^4 は同一であってもよく、異なってもよい。)を示す。 X は水酸基又は加水分解性基を示す。これら R^1 、 R^2 、 R^3 及び X がそれぞれ2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 m 及び n はそれぞれ0又は1～4の整数を示す。 a は0又は1～3の整数を、 b は0、1又は2をそれぞれ示す。 q は0又は1～19の整数を示す。また q 個

における b は同一である必要はない。但し、 $a + (b \text{ の和}) \geq 1$ を満足するものとする。〕

上記一般式(1)において、 R^1 で示される1価の置換基としては、例えば弗素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基等の炭素数1～10の1価の炭化水素基が挙げられる。

R^2 で示される炭素数1～40の2価の結合基としては、カルバゾール基と珪素とを結合し得るものである限り特に限定されるものではないが、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}^5)\text{R}^6-$ (R^5 は水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基、 R^6 は炭素数1～38の2価の有機基)が製造上好適である。ここで R^5 で示される炭素数1～10の炭化水素基

としてはメチル基、エチル基等を例示できる。

R^5 としては水素原子が特に好ましい。また R^6 で示される炭素数 1～38 の 2 価の有機基としては、 $-R^7-$ 、 $-R^7O-$ 、 $-R^7OCO-$ 、 $-R^7CO-$ 、 $-R^7NHCOO-$ 、 $-R^7OR^7-$ 、 $-R^7OCOR^7-$ 、 $-R^7COR^7-$ 、 $-R^7NHCOOR^7-$ (ここで R^7 は、炭素数 1～38 の 2 価の炭化水素基を示し、 R^7 が 2 個存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。) 等を例示できる。

R^2 を具体的に示せば、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 等の $-(CH_2)_p-$ (p は 2～11 の整数) で表わされる基、 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ 基等が例示され、これらの中でも $-(CH_2)_2-$ 及び $-(CH_2)_3-$ が最も好適である。

R^3 で示される炭素数 1～20 の 1 価の炭化水

素基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基及びアルケニルオキシ基が好ましく、加水分解性がマイルドで取扱い易いという観点から、アルコキシ基が特に好ましい。

該加水分解性基や水酸基は 1 個の珪素原子に 1～3 個の範囲で結合することができ、($a+b$ の和) は 1～5 の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性珪素基中に 2 個以上結合する場合には、それらは同一であってもよく、異なってもよい。

前記反応性珪素基を形成する珪素原子は 1 個でもよく、2 個以上であってもよいが、シロキサン結合等により連結された珪素原子の場合には、20 個程度までであってもよい。特に一般式 (4)



(式中、 R^3 、 X 及び a は前記と同じ。)

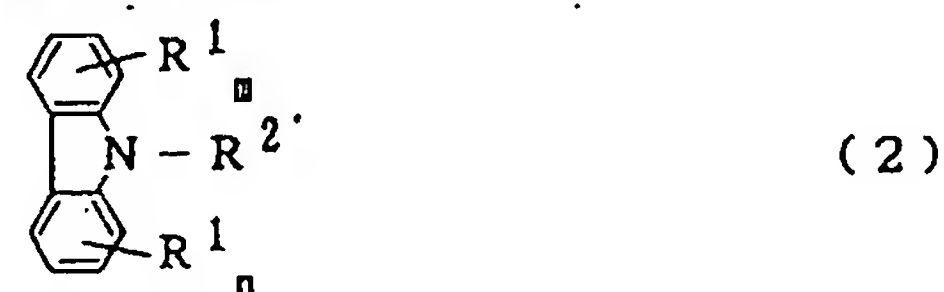
素基としては、例えば炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 7～20 のアラルキル基等が挙げられる。より具体的には、メチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基等を例示でき、これらの中ではメチル基が特に好ましい。 R^3 で示される $(R^4)_3SiO-$ の R^4 としては、例えばメチル基、エチル基、フェニル基、ビニル基等が挙げられる。

また X で示される加水分解性基としては、特に限定されず、従来公知の加水分解性基が包含され、具体的には、例えば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらのうちでは、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミ

で表わされる反応性珪素基が入手容易性の点から好ましい。

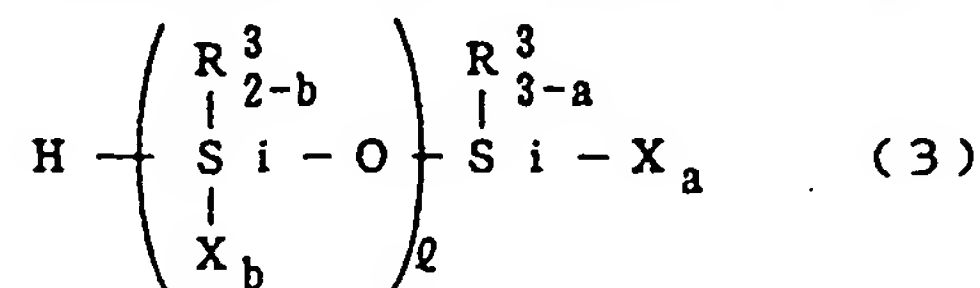
上記一般式 (1) で表わされる化合物の中では、 m 及び n が共に 0 である化合物が特に好ましい。

本発明に用いるカルバゾール基含有硬化性化合物は、例えば一般式 (2)



(式中、 R^1 、 m 及び n は上記に同じ。 $R^{2'}$ は炭素数 2～40 の不飽和結合を有する有機基を示す。)

で表わされるカルバゾール誘導体と一般式 (3)

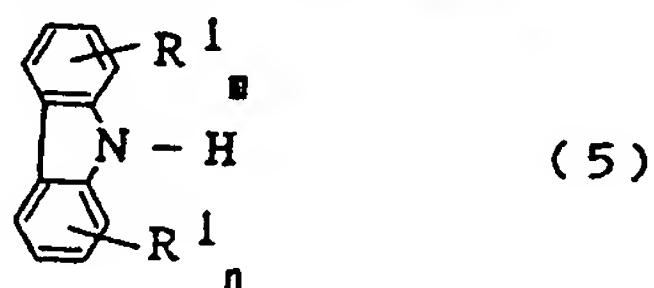


(式中、 R^3 、 X 、 a 、 b 及び q は上記に同じ。)

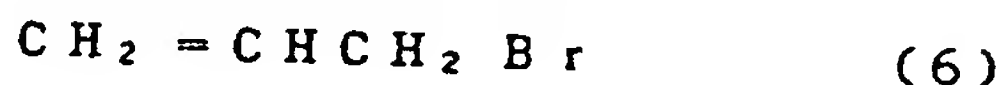
で表わされるヒドロキシシランとをヒドロシリル

化反応させることにより製造される。

出発原料として使用される一般式(2)のカルバゾール誘導体は、例えば一般式(5)

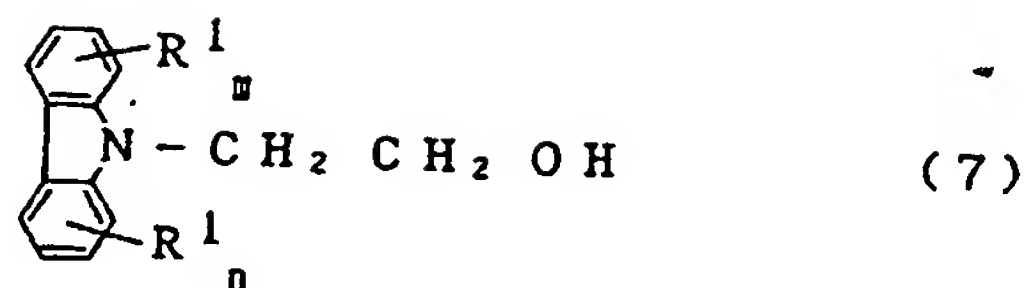


〔式中、 R^1 、 R^2 、 m 及び n は上記に同じ。〕
で表わされる化合物に、式(6)



で表わされるアリルブロマイドを、水素化ナトリウムの存在下に作用させるか、又はこれに準じた方法により容易に製造される。また一般式(3)で表わされるヒドロキシシランは、入手容易な公知化合物である。

また一般式(2)のカルバゾール誘導体は、一般式(7)



〔式中、 R^1 、 R^2 、 m 及び n は上記に同じ。〕
で表わされる化合物にアリルクロライドを、苛性ソーダの存在下に作用させることによっても製造され得る。

一般式(2)のカルバゾール誘導体と一般式(3)のヒドロキシシランとの反応は、例えば $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 、 Pt 、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 Rh/Al_2O_3 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 等の化合物を触媒として用いて行なわれる。このヒドロシリル化反応は、一般に $0 \sim 150^\circ C$ の温度範囲で行なわれ、反応温度の調節等必要に応じて、 n -ペンタン、 n -

ヘキサン、 n -ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の溶剤を用いてもよい。

また上記一般式(1)で表わされるカルバゾール基含有硬化性化合物は、一般式(2)で表わされるカルバゾール誘導体と

$HS(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ のようなメルカプト基及び反応性珪素基を有する化合物とを反応させることによっても製造され得る。

更に上記カルバゾール基含有硬化性化合物は、一般式(7)で表わされるような活性水素基を有するカルバゾール誘導体と

$OCN(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ のようなイソシアネート基及び反応性珪素基を有する化合物とを反応させることによっても製造される。

上記各反応終了後、本発明の化合物は、慣用の分離精製手段により、反応混合物から容易に単離、精製される。

本発明において、(B)成分であるシラノール縮

合触媒としては、従来公知のものを広く使用できる。その具体例としては、例えばテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズ等のスズカルボン酸塩類；ジブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物；ジブチルスズジアセチルアセトナート；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイ

ルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7 (DBU) 等のアミン系化合物、或いはこれらのカルボン酸等との塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物；アミノ基を有するシランカップリング剤、例えばγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のシラノール縮合触媒、更には他の酸性触媒、塩基性触媒等の公知のシラノール縮合触媒等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用し

れ得る。電荷移動錯体の形成方法としては、特に限定がなく、例えば予め一般式(1)の化合物を硬化させておき、その後電子受容体を溶解させた溶液中に含浸させてドーブする等の一般的な方法を採用することができる。また硬化前に電子受容体を溶媒等を使用して予め電荷移動錯体を形成させて、その後に硬化させる等の方法を採用することもできる。ここで電子受容体としては、カルバゾールと電荷移動錯体を形成し得るものであれば、従来公知のものをいずれも使用でき、例えばハロゲン化合物、ニトロ化合物、シアノ化合物等が挙げられ、具体的には2, 4, 7-トリニトロフルオレノン、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、クロラニル等を例示できる。電荷移動錯体の形成に使用される電子受容体の量は、カルバゾールに対して0.001~1.2モル当量程度が好ましく、0.01~1当量程度がより好ましい。

てもよい。斯かる触媒を用いる場合、その使用量は、(A)成分100重量部(以下単に「部」と記す)当り、0.1~20部程度が好ましく、1~10部程度がより好ましい。シラノール縮合触媒の使用量が少な過ぎると、硬化速度が遅くなり、また硬化反応が十分に進行し難くなるので、好ましくない。一方シラノール縮合触媒の使用量が多過ぎると、硬化時に局部的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化得られ難くなるので、好ましくない。

本発明の組成物には、可視部の吸収を高めるために各種の増感色素を必要に応じて用いることができる。更に接着性改良剤、物性調整剤、保存安定性改良剤、可塑剤、充填剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、アミン系ラジカル連鎖禁止剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、発泡剤等の各種添加剤が必要に応じて用いられる。

本発明の組成物は、電荷移動錯体として使用さ

本発明においては、上記一般式(1)の化合物が液状であるため、操作上今まで形成が困難であった場所に光導電性フィルムを容易に形成させることができる。特に予め電荷移動錯体を形成させておき施工した後、これを硬化させる方法により作業性が格段に向上する。

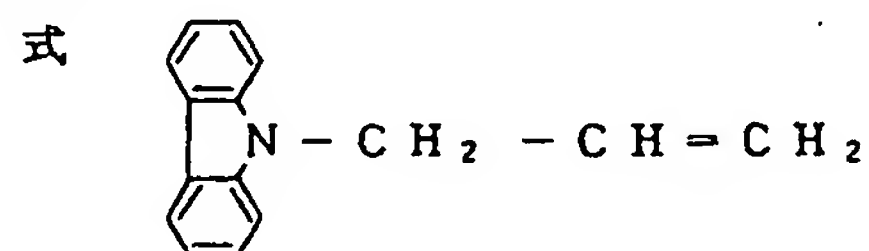
発明の効果

上記の如き本発明の硬化性組成物では、可撓性や耐久性に優れ、金属に対する接着性の優れた光導電性硬化物を容易に得ることができる。

実施例

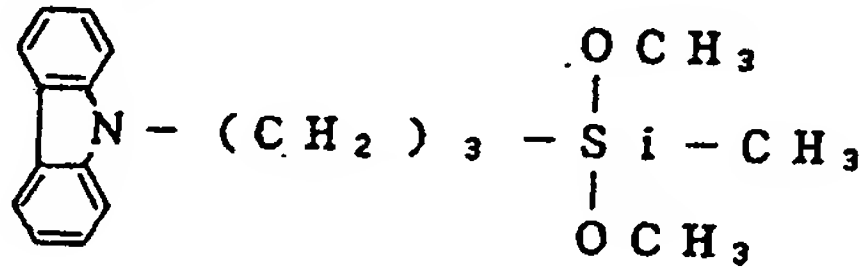
以下に製造例、実施例及び比較例を掲げて本発明をより一層明らかにする。

実施例1



で表わされるN-アリルカルバゾール30g及び

予め乾燥したトルエン600ccを反応容器に入れた後、容器内を窒素で置換し、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ の10%エタノール溶液を0.15cc入れ、ジメトキシメチルシランを36cc入れた。反応温度を80℃にして3時間反応させた。反応終了後、濾過により遊離した白金を取り除き、過剰のジメトキシメチルシラン及びトルエンを蒸留により取り除いた。その結果、下記式で示されるシリル化合物が約47g得られた。



実施例2

上記実施例1で得られた化合物100部に対し、シラノール触媒としてオクチル酸スズ3部及びラウリルアミン0.75部を添加し、2, 4, 7-トリニトロフルオレノンカルバゾールに対して、0.1モル当量加えて電荷移動錯体を形成させ、

アルミ箔上に100μの硬化物を作成した。

比較例1

ポリ-N-ビニルカルバゾールをテトラヒドロフランに溶解させて、実施例2と同様に2, 4, 7-トリニトロフルオレノンカルバゾールに対して、0.1モル当量加えて電荷移動錯体を形成させた後、アルミ箔上に100μのフィルムを形成させた。

比較例1で得られるフィルムにおいては、比較的軽度の屈曲においてもフィルムにひびが入り、またアルミ箔から剥がれ落ちた。一方、実施例2で得られる硬化物においては、90度以上の屈曲においてもひび割れ、剥離等の現象は認められず、良好な可撓性、接着性を示した。

(以上)

代理人 弁理士 三 枝 英 二

